



TITLE:

1.軌道の対称性と化学反応(化学反応の基礎的諸問題,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

細矢, 治夫

CITATION:

細矢, 治夫. 1.軌道の対称性と化学反応(化学反応の基礎的諸問題,基研研究会報告). 物性研究 1972, 18(1): A2-A4

ISSUE DATE:

1972-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88446>

RIGHT:

(第3日)

- | | |
|--------------------------|--------------|
| 15. 励起分子と反応性 | 坪村 宏(阪大・基礎工) |
| 16. 溶液内励起分子の電荷移動反応 | 又賀 昇(阪大・基礎工) |
| 17. 磁気共鳴法による化学反応の追求 | 森島 績(京大・工) |
| 18. コメント(磁気共鳴による化学反応の研究) | 相馬 純吉(北大・工) |
| 19. 分子線による反応素過程の追求 | 楠 勲(京大・理) |
| 20. 衝撃波管による酸水素反応の研究 | 浅羽 哲郎(東大・工) |
| 21. 総合ディスカッション | |

1. 軌道の対称性と化学反応

お茶大理 細 矢 治 夫

1. Correlation diagram (相関図)

2原子分子の軌道の形とエネルギーの大まかな見積りを容易に行なう手段として、Mulliken (1932) は相関図を提案した。分離原子 (Separated atoms) と併合原子 (United atom) の対応する軌道同士を結びつける基準は、軌道の対称性と非交差則である。

これを3原子分子、4原子分子に拡張したのがWalsh (1953) である。例えばメチレンラジカル (CH_2) では、直線形ならば3重項が、2等辺3角形ならば1重項が最も安定になることは、この相関図から直ちにわかる。Herzberg (1961) はこのWalsh diagram を分子軌道の積の形の電子配置について作り直して CH_2 のスペクトルの解

積を完全に行なった。

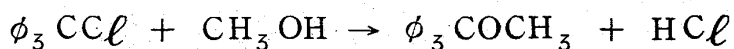
Bader (1962) は反応等における分子の形の変位 (Q , 正しくは基準振動の) に対する系の全エネルギー $E(Q)$ を

$$E(Q) = E_0 + \frac{1}{2} Q^2 \left\langle \phi_0 \left| \frac{\partial^2 U}{\partial Q^2} \right| \phi_0 \right\rangle + Q^2 \sum_k' \frac{\left\langle \phi_0 \left| \frac{\partial U}{\partial Q} \right| \phi_k \right\rangle^2}{E_0 - E_k}$$

のように表わした。第2項は常に正、第3項は負であるが、その積分が大きくなるような基準振動をとった場合に分子の変形が比較的容易に起こることがわかる。 H_3 については逆対称伸縮振動がこれに当たり、この振動励起は $H_2 + H$ への解離を促進することがわかる。

2. Concerted mechanism (協奏反応機構)

多くの化学反応で結合の生成と開裂が協奏的に起こることが知られている。例えば Swain (1948) は、



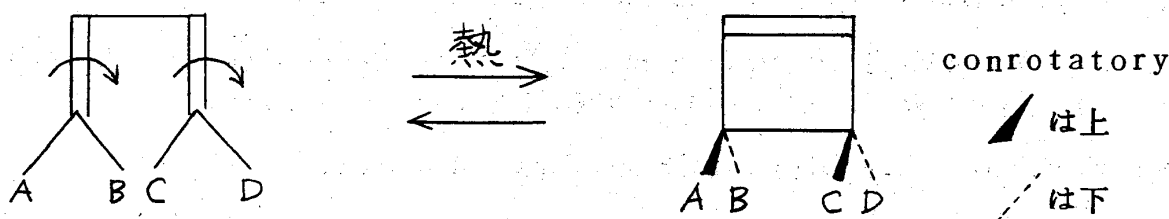
という反応をベンゼン中で行ない、反応速度が

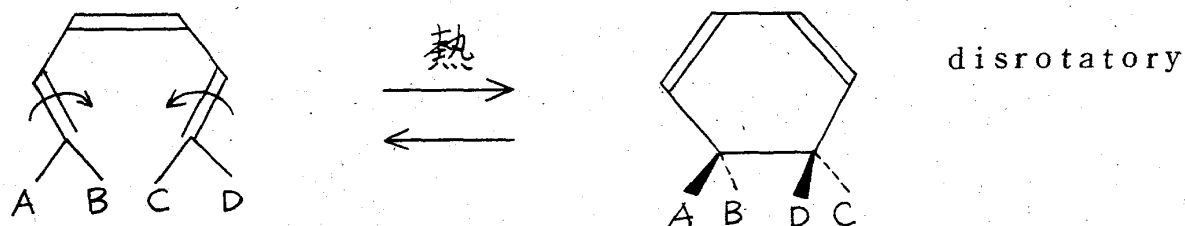
$$v = k [\phi_3 CCl] [CH_3 OH]^2$$

になることを見出した。Swain はこれを次のような、push-pull の協奏反応機構で説明しているが、Hughes, Ingold ら (~1960) の S_N1 , S_N2 機構と対立している。

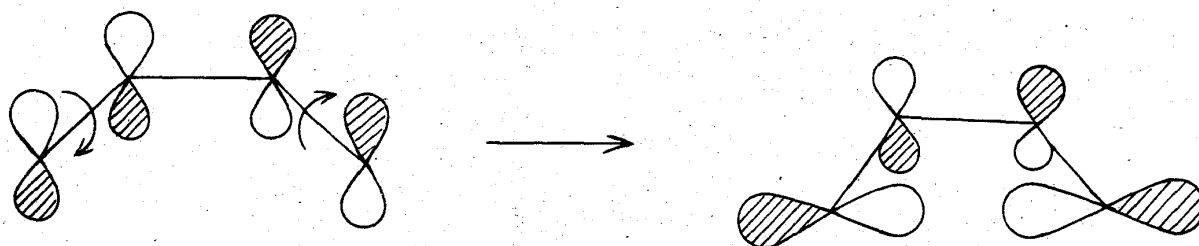
3. Woodward-Hoffmann 則

加熱によってポリエンは縮環をするが、 $4n\pi$ 系では両端の2重結合が同方向に、 $(4n+2)\pi$ 系では逆方向に回転してできた生成物だけを与える。

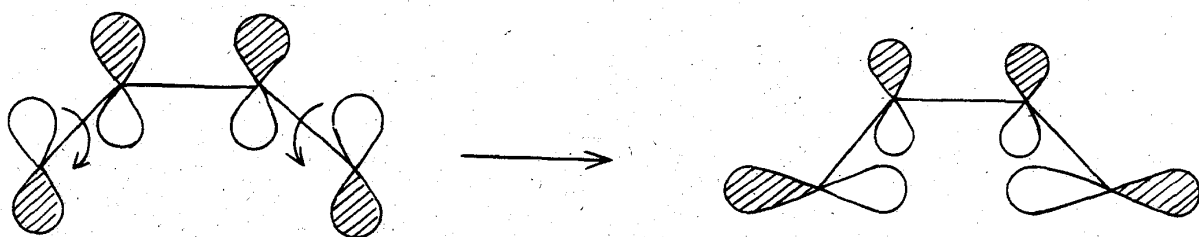




光化学反応ではこの立体特異性は逆転する。WoodwardとHoffmann(1965)は、熱反応では最高被占軌道(HO-MO)が、光反応では最低空軌道(LUMO)が反応の方向を定めると仮定してこれを説明した。すなわち $4n\pi$ 系の HOMO は同方向回転によって、



のように、LUMO は逆方向回転によって、



のように結合性の重なりが生じることで説明される。

4. HOMO-LUMO Interaction

文献 3, 4) を参照のこと。

5. 参考文献

- 1) R. F. W. Bader, Can. J. Chem., 40, 1164 (1962).
- 2) R. B. Woodward, R. Hoffmann, 軌道対称性の保存, 伊藤他訳, 広川書店 (1971); 務台, 細矢, 化学の領域, 20, 325 (1966).
- 3) K. Fukui, Accounts of Chem. Res., 4, 57 (1971).
- 4) R. G. Pearson, ibid., 4, 152 (1971).